

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014510266

WPI Acc No: 2002-330969/200237

XRAM Acc No: C02-095731

Polyamide-layer silicate composite, useful for the production of film, contains delaminated organic modified synthetic three layer silicate having a cation exchange capacity of less than 50 meq/100 g

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: GANZALEZ-BLANCO J; SCHERER C

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10036336	A1	20020207	DE 1036336	A	20000726	200237 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1036336 A 20000726

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10036336	A1	8	C08L-077/00	

Abstract (Basic): DE 10036336 A1

NOVELTY - A polyamide-layer silicate composite (I) contains a homogeneously distributed, delaminated organic modified synthetic three layer silicate (II) having a cation exchange capacity of less than 50 meq/100 g.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(i) a process for the polymerization of polyamide monomers in the presence of silicate (II) having a cation exchange capacity of less than 50 mg/10 g; and

(ii) molded articles, profiles, film, laminated film, hollow bodies

and profiles prepared using the composite (I).

USE - The polyamide-layer silicate composite (I) is useful for the

production of films, laminated films, hollow bodies, profiles and molded articles by extension or injection molding processes (all claimed).

ADVANTAGE - The modified layer silicate does not significantly affect the natural color of the polyamide matrix.

pp; 8 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: The three layer silicate is hectorite and is treated with cation exchange modifiers, preferably an organic cationic oligomer or cationic polymer

having a molecular weight of 500-500,000 g/mol. The cation exchange modifier is a polyquaternary polysiloxane of formula (1).

R'3N(=)-Y-(SiR<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-SiR<sub>2</sub>-Y-(+)NR'3X (1)

R=methyl, ethyl, propyl, butyl, phenyl, methylphenyl and/or benzyl,  
preferably methyl;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

R1=methyl, ethyl, propyl, 8-24C alkyl and/or benzyl;  
Y=(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> or (CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>;  
x=1-24;  
y,z=1-20;  
n=5-50; and  
X=Cl, Br, I, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO.  
The three layer silicate (II) has an edge length of less than  
1000 nm and a layer thickness of 0.5-2 nm.  
Title Terms: POLYAMIDE; LAYER; SILICATE; COMPOSITE; USEFUL; PRODUCE;  
FILM;  
CONTAIN; DELAMINATE; ORGANIC; MODIFIED; SYNTHETIC; THREE; LAYER;  
SILICATE  
; CATION; EXCHANGE; CAPACITY; LESS  
Derwent Class: A23; A94  
International Patent Class (Main): C08L-077/00  
International Patent Class (Additional): C08J-005/18; C08K-007/26;  
C09C-003/12; C09D-183/12  
File Segment: CPI  
Manual Codes (CPI/A-N): A05-F01B1; A08-R06B; A11-B12; A12-S06; A12-S06C  
Polymer Indexing (PS):  
<01>  
\*001\* 018; P0635-R F70 D01; S9999 S1285-R; S9999 S1558; S9999 S1434  
\*002\* 018; ND01; ND07; Q9999 Q7818-R; N9999 N6439; N9999 N6177-R;  
N9999 N6633 N6611; N9999 N6484-R N6440; N9999 N7192 N7023; B9999  
B3805 B3747; B9999 B3623 B3554; B9999 B4262 B4240; B9999 B5243-R  
B4740;  
K9449; K9416  
\*003\* 018; R01949 D00 F80 O- 6A A1 3A Si 4A; A999 A237; A999 A771  
<02>  
\*001\* 018; D11 D10 D19 D18 D31 D32 D76 D50 D82 D83 D84 D85 D86 D87  
D88 D89 D90 D91 D92 F86 F87; A999 A782; A999 A237; P1445-R F81 Si  
4A  
\*002\* 018; B9999 B5094 B4977 B4740  
?

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 100 36 336 A 1

(51) Int. Cl. 7:  
**C 08 L 77/00**  
C 08 K 7/26  
C 09 D 183/12  
C 08 J 5/18  
C 09 C 3/12

(71) Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:  
Scherer, Cliff, Dr., 41366 Schwalmstadt, DE;  
Ganzález-Blanco, Juan, Dr., 50937 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Polyamidcomposite mit homogen verteilem, delaminiertem, organisch-modifiziertem, synthetischen Dreischichtsilikat
- (57) Die Erfindung betrifft Polyamidcomposite mit homogen verteilem, delaminiertem, organisch-modifiziertem, synthetischem Dreischichtsilikat (Organoclay).

# DE 100 36 336 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Polyamidcomposite mit homogen verteilem, delaminiertem, organisch-modifiziertem, synthetischen Dreischichtsilikat (Organoclay).
- 5 [0002] Das Schichtsilikat sollte in einem Composite möglichst vollständig homogen und delaminiert dispergiert vorliegen, so dass es als hochwirksamer stark anisotroper Füllstoff Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit, Barriereneigenschaften, Wärmeformbeständigkeit und Flammenschutzverhalten, u. a. signifikant verbessert. Stand der Technik sind organisch (z. B. Alkylammoniumtenside) modifizierte und somit PA-kompatibilisierte Dreischichtsilikate (Organoclay) mit Kationenaustauschkapazitäten (= c. e. c.) zwischen 50 bis 200 meq/100 g.
- 10 [0003] So werden in DE-A-36 32 865, DE-A-38 10 006, DE-A-38 08 623 prinzipielle Basistechnologien mit der Einschränkung auf Kationenaustauschkapazitäten 50 bis 200 meq/100 g beschrieben. EP-A-459 472 beschreibt prinzipielle Basistechnologien jedoch eingeschränkt auf Polyimide.
- [0004] In EP-A-459 472 wird Hectorit als Schichtsilikat genannt. Als weiterer Stand der Technik sind EP-A-358 415, EP-A-598 836 und US-A-5 164 440 zu nennen.
- 15 [0005] Die für die organisch modifizierten Dreischichtsilikaten (Organoclay) notwendigen anorganischen Rohstoffe sind in der Regel natürlichen Ursprungs und gehören zumeist der Mineralklasse der Montmorillonite an. Diese enthalten jedoch generell natürliche Verunreinigungen wie Metallionen, insbesondere Eisen in varierenden Mengen. Dies bedingt eine praktisch unvermeidbare natürliche Färbung des Rohstoffes aber auch des Composites, der mit dem modifizierten Schichtsilikat gefüllt wurde. Diese Einfärbung ist in vielen Anwendungen des Composites unerwünscht.
- 20 [0006] Wünschenswert wäre es daher, die Naturfarbe der Polymermatrix auch im Schichtsilicatenthaltenden Komposit unbeeinflusst zu lassen.
- [0007] Um Einfärbungen zu verhindern, können ungefärbte Schichtsilikate eingesetzt werden. Diese sind weitestgehend frei von farbigen Metallionen wie beispielsweise zwei- und dreiwertige Eisenionen. Aufgrund der definierten und frei wählbaren Herstellbedingungen sind prinzipiell hierfür synthetische Materialien besonders geeignet. Industrielle synthetische Dreischichtsilikate besitzen häufig eine Kationenaustauschkapazität im Bereich zwischen 20 bis 25 50 meq/100 g Mineral. Jedoch aufgrund dieser geringen Kapazität ist es nach Stand der Technik (DE-A-36 32 865) nicht möglich, diese synthetische Dreischichtsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität kleiner 50 meq/100 g homogen, nanodispers delaminiert in einer Polyamid-Kunststoffmatrix zu verteilen.
- [0008] Aufgabe war es daher ein Polyamid/Dreischichtsilikat-Composite zur Verfügung zu stellen, in welchem das modifizierte Schichtsilikat (Organoclay) mit einer Kationenaustauschkapazität von kleiner 50 meq/100 g homogen, nanodispers delaminiert in einer Polyamid-Kunststoffmatrix verteilt werden kann und dabei die Naturfarbe des Kunststoffmatrix in Schichtsilikat enthaltener Composit unbeeinflusst löst.
- [0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass synthetische Dreischichtsilikate (meq/100 g < 50) nach Kationenaustauschmodifizierung mit erfundungsgemäß oligomeren Siloxanammoniumtensid (= erfundungsgemäße Organoclays) homogen und delaminiert in Polyamid durch Polymerisation eingearbeitet werden können und die Naturfarbe der Kunststoffmatrix im erfundungsgemäßen Organoclay/Polyamid Composit weitgehend unbeeinflusst lässt. Dies ist umso überraschender, da in DE-A-36 32 865, DE-A-38 10 006 und DE-A-38 08 623 explizit beschrieben ist, dass es nicht möglich ist mit Schichtsilikaten mit < 50 meq/100 g erfundungsgemäße Polyamid/Organoclay-Composite herzustellen.
- [0010] Gegenstand der Erfindung sind daher Polyamid-Schichtsilikat-Composite, enthaltend ein synthetisches homogen verteiltes, delaminiertes, organisch modifiziertes Dreischichtsilikat (Organoclay) mit einer Kationenaustauschkapazität kleiner 50 meq/100 g.

## Definition der eingesetzten Komponenten

- 45 a) Dreischichtsilicate
- [0011] Dreischichtsilicate sind Phyllosilicate mit schichtförmiger Morphologie, die aus zwei  $[Si_2O_5]^{2-}$ -Tetraederschichten und einer  $Al(OH)_3$  bzw.  $Mg(OH)_2$ -Oktaederschicht bestehen. Die Verknüpfung von Tetraeder- und Oktaederschichten erfolgt durch Substitution der geladenen Sauerstoffatome von zwei Tetraederschichten gegen Hydroxylionen einer Oktaederschicht. Die so aufgebauten Tetraeder-Oktaeder-Tetraederschichten werden als Elementarschichten bezeichnet. Durch Substitution von  $Si^{4+}$ -Ionen aus den Tetraederschichten bzw.  $Al^{3+}$ -Ionen aus den Oktaederschichten während der Schichtsilicatsynthese gegen Kationen geringerer Wertigkeit entstehen Ladungsdefizite in den Elementarschichten. Diese Ladungsdefizite wurden meist mit Alkali- oder Erdalkalzionen kompensiert. Ladungskompensierende Kationen (Gegenionen) sind zwischen den Elementarschichten (Zwischenschichten) lokalisiert. Damit werden die Elementarschichten durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten. Es erfolgt eine stapelweise Aggregation von Elementarschichten. Sie weisen eine Dicke von 0,7 bis 1,2 Å auf und Kantenlängen von 0,01 bis 30.000 nm.
- [0012] Bevorzugt sind synthetische Dreischichtsilicate, besonders bevorzugt Hectorit und Fluorohectorit. Hectorit ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kationen in den Oktaederschichten fast vollständig ( $\geq 90\%$ ) aus Mg und Li bestehen. Im Fluorohectorit sind zusätzlich die Hydroxylionen partiell oder vollständig gegen  $F^-$ -Ionen ausgetauscht.
- 60 [0013] Zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität müssen die Dreischichtsilicate von überschüssigen Salzen befreit werden, z. B. durch Dialyse.
- [0014] Die Kationenaustauschkapazität von Dreischichtsilikaten beschreibt die Konzentration an Ionen, die durch Lösungen neutraler Salze von der Dreischichtsilicatoberfläche durch einen stöchiometrischen Ionenaustauschmechanismus substituierbar sind. Die Kationenaustauschkapazität wird in meq/100 g (Milliequivalente bezogen auf 100 g Feststoffgehalt) angegeben.
- [0015] Beispielsweise kann zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität das Dreischichtsilicat mit einem Überschuss an Ammoniumacetat versetzt werden. Alle austauschfähigen Kationen werden dadurch gegen Ammoniumionen ausgetauscht. Das Dreischichtsilicat wird mit Wasser und Isopropanol salzfrei gewaschen und anschließend gefrierge-

# DE 100 36 336 A 1

trocknet. Anschließend wird das ammoniummodifizierte Dreischichtsilicat mit einem Überschuss an Natriumchlorid versetzt und die freigesetzten Ammoniumionen mit einer ionensensitiven Elektrode bestimmt. Diese freigesetzte Konzentration wird auf 100 g an Feststoff umgerechnet und entspricht der Kationenaustauschkapazität.

(K. Jasmund; G. Lagaly: Tonminerale und Tone; Steinkopf-Verlag; Darmstadt 1993;  
D. Heim: Tone und Tonminerale, Enke-Verlag; Stuttgart 1990;

B. Velde: Introduction to Clay Minerals Chapman & Hall; London 1992;

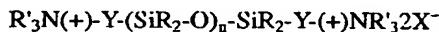
J. Gonzales-Blanco: Wechselwirkung von Tensiden mit Schwermetallen an Tonmineralen und an Böden, Berichte des Forschungszentrum Jülich; JüL-3093 (1995).

[0016] Die Kationenaustauschkapazität der hier eingesetzten Dreischichtsilicate muss kleiner als 50 meq/100 g betragen. Das in dieser Anmeldung eingesetzte Hectorit (Produkt der Fa. Südchemie) weist eine Kationenaustauschkapazität von 47 meq/100 g auf. Die Kantenlänge der Dreischichtsilicate soll kleiner als 1 000 nm, bevorzugt < 250 nm und besonders bevorzugt < 50 nm betragen und die Schichtdicke soll zwischen 0,5 und 2 nm liegen.

## b) Oberflächenmodifikatoren

[0017] Als Oberflächenmodifikator (Kationenaustauschmodifikator) werden organische kationische Oligomere oder kationische Polymere jeweils mit Molmassen zwischen 500 bis 500.000 g/mol, bevorzugt 500 bis 100.000 g/mol und insbesondere bevorzugt 500 bis 10.000 g/mol verwendet.

[0018] Weitere kationische polymere (bzw. oligomere) Oberflächenmodifikatoren sind polyquaternäre Polysiloxane, bevorzugt Diquaternäre Polysiloxane mit einer Molmasse von 500 bis 10.000, bevorzugt 750 bis 5.000 und besonders bevorzugt 1.000 bis 3.000 und folgender Struktur:



mit

R' Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Methylphenyl, Benzyl oder ein Gemisch dieser Gruppen, bevorzugt Methyl;

R' Methyl, Ethyl, Propyl, ein Alkylrest  $(CH_2)_x$  mit  $8 \leq x \leq 24$ , Benzyl oder ein Gemisch dieser Gruppen;

Y Alkylgruppe  $(CH_2)_x$  mit  $x \leq 24$ ,  $(CH_2CH_2O)_x$  mit  $x \leq 20$   $(CH(CH_3)CH_2O)_x$  mit  $x \leq 20$ ;

n  $5 \leq n \leq 50$ , bevorzugt  $7 \leq n \leq 30$ , besonders bevorzugt  $10 \leq n \leq 20$

X Cl, Br, I,  $NO_3$ ,  $CH_3COO$ , bevorzugt Cl und besonders bevorzugt  $CH_3COO$ .

[0019] Die Konzentration des erfundungsgemäßen modifizierten Dreischichtsilikates (Organoclay) in der Polymermatrix liegt im allgemeinen bei 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6% (im Falle der Direktverarbeitung als Rohstoff) und 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 40 Gew.% (für die Verarbeitung als Konzentrat im Dry Blend).

[0020] Die eingesetzte Konzentration des Oberflächenmodifikators beträgt bezogen auf das Dreischichtsilicat 0,1 bis 500 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 300 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 250 Gew.-%.

[0021] Geeignete Polyamide (PA) sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

[0022] Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethylen-diamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

[0023] Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

[0024] Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylen-diamin, Hexamethylen-diamin, Decamethylen-diamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decanicarbonsäure, Heptadecadicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

[0025] Auch Copolymeren, die durch Polykondensation mehrerer Monomerer erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymeren, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie -Aminocapronsäure, -Aminoundecansäure oder -Aminolaurinsäure oder ihren Lactarnen, hergestellt werden.

[0026] Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethylen-diamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurin-lactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin.

[0027] Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

1 bis 30 mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren

# DE 100 36 336 A 1

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30% durch Terephthalsäure ersetzt sein.

[0028] Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer Lösung von 1 g Polyamid in 100 ml m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

5 [0029] Folien, Hohlkörper, Profile, Platten und andere Formkörper (bis zu bestimmten Schichtdicken) aus diesem Composit sind völlig transparent ohne sichtbare Eintrübung, praktisch ungefärbt, d. h. naturfarben.

[0030] Weiterer Gegenstand der Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Composite. Im erfundungsgemäßen Verfahren werden die erfundungsgemäßen Composite durch Polymerisation der PA-Monomere in Anwesenheit des organisch modifizierten synthetischen Dreischichtsilikates, zweckmäßig durch Zugabe einer Schichtsilikat-enthaltenden Dispersion zum Gemisch der Monomeren kurz vor der eigentlichen Polymerisation hergestellt. Die Polymerisation erfolgt angepasst an das jeweilige Monomer, z. B. durch hydrolytische Verfahrensweise bei PA-6 oder dessen Copolyamide. Die Polymerisation kann batchweise oder kontinuierlich erfolgen. Alternativ kann die Einarbeitung in den Thermoplast durch Eincompoundierung des organisch modifizierten synthetischen Dreischichtsilikates oder hochkonzentrierten Pasten, dispergiert in Wasser, Wasser/Caprolactam-mischungen oder Dispersionen des organisch modifizierten synthetischen Dreischichtsilikates in Caprolactam erfolgen. Die Compoundierung kann nach dem Stand der Technik erfolgen.

[0031] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfundungsgemäßen PA modifizierten Schichtsilikatcomposite (PA Organoclay Composite) zur Herstellung von Folien oder Verbundfolienschichten und Hohlkörpern, Profilen, durch Extrusion als auch zur Herstellung verschiedenster Formkörper durch Spritzguss. Die Verwendung kann prinzipiell so erfolgen, dass das Material direkt oder als Konzentrat in Form eines Dry Blends mit anderen Thermoplasten benutzt wird. Die erfundungsgemäßen Folien/Verbundfolienschichten, Hohlkörper und anderen Formmassen zeigen ein verbessertes Barrierverhalten gegen Gase vor allem Sauerstoff und erhöhte Beständigkeit gegen Öl und Fette. Anwendung findet das beschriebene Material daher in Folien (und Verbunden) für Verpackung von Sauerstoff-verderblichen Gütern, wie z. B. Lebensmitteln (Fleisch, Käse, Schinken, Backwaren, Fisch, etc). Die hergestellten Formen sind mechanisch verstärkt und besitzen neben dem Vorteil der Naturfarbe eine erhöhte Festigkeit/Steifigkeit im Vergleich zu unverstärktem Polyamid. Das Material findet deshalb Verwendung in allen Bereichen, die bereits durch mineral- und glasfaserverstärktes Polyamid im Spritzgussverfahren produziert werden. Das Material hat hingegen darüber hinaus den Vorteil einer geringeren Dichte, isotropen Eigenschaften (z. B. Schwindung) und einer besseren Oberflächengüte. Außerdem verhält sich die Schmelze des beschriebenen Materials strukturviskos (hohe Viskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit, niedrige Viskosität bei hoher Schergeschwindigkeit), weshalb das Material auch ein verbessertes Verarbeitungsverhalten bei der Hohlkörperextrusion und beim Vibrationsschweißen bietet. Verwendung findet das Material deshalb bei der Herstellung von Hohlkörpern (z. B. Rohe, Flaschen, Tanks) und durch vibrationsverschweißten, zusammengesetzten Teilen (z. B. Ansaugkrümmer in der Halbschalentechnik).

35

## Beispiele

### Herstellung der Organoclays

[0032] Die Präparation von Organoclays basiert auf der Adsorption von kationischen Tensiden an Schichtsilikaten. Bei der Adsorption kationischer Tenside werden die vorhandenen Gegenionen (z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) gegen Tenside ausgetauscht. Die Bindungen der Tenside an den Schichtsilikatoberflächen erfolgt durch elektrostatische Wechselwirkung. Eine zusätzliche Affinität der adsorbierten Tenside wird durch eine laterale, hydrophobe Wechselwirkung der Tensidketten erreicht. Dabei erfolgt eine nahezu irreversible Adsorption der kationischen Tenside bis zum Erreichen der Kationenaustauschkapazität. Diese Adsorption ist nahezu unabhängig vom hydrophoben Design des Kohlenwasserstoffrestes der Tenside, entscheidend ist die positive Ladung an der Kopfgruppe der Tenside und der hydrophobe Rest.

[0033] Während der Tensidadsorption findet kontinuierlich eine Zunahme des Zwischenschichtabstandes statt. Die kationische Tenside verdrängen die Gegenionen und beanspruchen einen höheren Platzbedarf in den Zwischenschichten. Der Kationenaustauschmechanismus der anorganischen Gegenionen gegen die kationischen Tenside verläuft streng stöchiometrisch und ist bilanzierbar. Bei einem Überschuss an Tensidmolekülen entstehen aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung der Alkylketten untereinander eine Tensid-Doppelschicht. Für die Herstellung von Organoclays wird eine Tensidkonzentration eingesetzt, welche 10 bis 20% über dem Wert der Kationenaustauschkapazitäten liegt. Die durch hydrophobe Wechselwirkung adsorbierten Tenside können anschließend durch ein Gemisch aus EtOH/Wasser ausgewaschen werden.

[0034] Folgende Organoclays wurden nach diesem Konzept hergestellt:

55

60

65

# DE 100 36 336 A 1

Beispiele	Basismineral	Modifikator	c.e.c. meq/100 g
1	Hectorit, Optigel SH (Südchemie)	Distearyldimethylammonium (DSDMA)	47
2	Hectorit, Optigel SH (Südchemie)	Tegopren-6920	47
3	Hectorit, Optigel SH (Südchemie)	Tegopren-6922	47
<b>Vergleich:</b>			
4	Montmorillonit SCP 1446 (Südchemie)	Stearyltrimethylammonium (MSTMA)	82
5	Montmorillonit SCP 1446 (Südchemie)	Tegopren-6920	82

## Beispiel 1

### Herstellung des Organoclays Hectorit-DSDMA (Distearyldimethylammonium)

[0035] In einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 10 l wurden zu 7 l portionsweise unter Röhren (Rührmotor) 150 g Hectorit (Optigel SII, Südchemie) eindispersiert. Nach einer Equilibrierdauer von 2 Stunden wurden 55 g an festem Distearyldimethylammoniumchlorid (TCI-Trademarket) zugesetzt und 5 Stunden weiter equilibriert.

[0036] Anschließend wurde der Feststoff bei 10.000 U. p. M. abzentrifugiert und zunächst mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (25 Gew.-% /75 Gew.-%) und anschließend mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (75 Gew.-% /25 Gew.-%) gewaschen. Der so gereinigte Feststoff wurde 8 Stunden im Trockenschränk bei 60°C und 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Organoclay mit einer Mikro-Feinmühle-Culatti (IKA-Labortechnik) gemahlen und gröbere Partikel durch ein 3 mm Sieb getrennt.

## Beispiel 2

### Herstellung des Organoclays Hectorit-Tegopren 6920

[0037] In einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 10 l wurden zu 7 l portionsweise unter Röhren (Rührmotor) 150 g Hectorit (Optigel SH, Südchemie) eindispersiert. Nach einer Equilibrierungsdauer von 2 Stunden wurden 140 g Tegopren 6920 (Fa. Goldschmidt) zugesetzt und 5 Stunden weiter equilibriert.

[0038] Anschließend wurde der Feststoff bei 10.000 U. p. M. abzentrifugiert und zunächst mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (25 Gcw.-% /75 Gcw.-%) und anschließend mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (75 Gcw.-% /25 Gcw.-%) gewaschen. Der so gereinigte Feststoff wurde 8 Stunden im Trockenschränk bei 60°C und 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Organoclay mit einer Mikro-Feinmühle-Culatti (IKA-Labortechnik) gemahlen und gröbere Partikel durch ein 3 mm Sieb getrennt.

## Beispiel 3

### Herstellung des Organoclays Hectorit-Tegopren 6922

[0039] In einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 10 l wurden zu 7 l portionsweise unter Röhren (Rührmotor) 150 g Hectorit (Optigel SH, Südchemie) eindispersiert. Nach einer Equilibrierungsdauer von 2 Stunden wurden 280 g Tegopren 6922 (Fa. Goldschmidt) zugesetzt und 5 Stunden weiter equilibriert.

[0040] Anschließend wurde der Feststoff bei 10.000 U. p. M. abzentrifugiert und zunächst mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (25 Gew.-% /75 Gew.-%) und anschließend mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (75 Gew.-% /25 Gew.-%) gewaschen. Der so gereinigte Feststoff wurde 8 Stunden im Trockenschränk bei 60°C und 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Organoclay mit einer Mikro-Feinmühle-Culatti (IKA-Labortechnik) gemahlen und gröbere Partikel durch ein 3 mm Sieb getrennt.

# DE 100 36 336 A 1

## Beispiel 4

### Herstellung des Organoclays Montmorillonit-MSTMA (Monostearyltrimethylammonium)

- 5 [0041] In einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 10 l wurden zu 7 l portionsweise unter Röhren (Rührmotor) 150 g Montmorillonit (Southern Clay Products) cindispergiert. Nach einer Equilibrierungsduer von 2 Stunden wurden 53 g an festem Monostearyltrimethylammoniumchlorid (Fluka) zugesetzt und 5 Stunden weiter equilibriert.  
[0042] Anschließend wurde der Feststoff bei 10.000 U. p. M. abzentrifugiert und zunächst mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (25 Gew.-%/75 Gew.-%) und anschließend mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (75 Gew.-%/25 Gew.-%) gewaschen. Der so gereinigte Feststoff wurde 8 Stunden im Trockenschrank bei 60°C und 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Organoclay mit einer Mikro-Feinmühle-Culatti (IKA-Labortechnik) gemahlen und gröbere Partikel durch ein 3 mm Sieb getrennt.
- 10
- 15

## Beispiel 5

### Herstellung des Organoclays Montmorillonit-Tegopren 6920

- 20 [0043] In einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 10 l wurden zu 7 l portionsweise unter Röhren (Rührmotor) 150 g Montmorillonit (Southern Clay Products) eindispergiert. Nach einer Equilibrierungsduer von 2 Stunden wurden 230 g an Tegopren 6920 (Goldschmidt) zugesetzt und 5 Stunden weiter equilibriert.  
[0044] Anschließend wurde der Feststoff bei 10.000 U. p. M. abzentrifugiert und zunächst mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (25 Gew.-%/75 Gew.-%) und anschließend mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (75 Gew.-%/25 Gew.-%) gewaschen. Der so gereinigte Feststoff wurde 8 Stunden im Trockenschrank bei 60°C und 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Organoclay mit einer Mikro-Feinmühle-Culatti (IKA-Labortechnik) gemahlen und gröbere Partikel durch ein 3 mm Sieb getrennt.
- 25

## Beispiel 6

### Herstellung der Organoclay-Composite

#### 30 Einwaagen

Ansatz	Organoclay g =(%)	Wasser g =(%)	Caprolactam	Aminohexansäure	η rel. 1)	η rel. 2)
aus Bsp. 1	6,0 (2,0)	60,0 20	267,54 g	31,22 g	4,07	4,56
aus Bsp. 2	6,0 (2,0)	60,0 20	267,54 g	31,22 g	3,62	3,99
aus Bsp. 3	6,0 (2,0)	60,0 20	267,54 g	31,22 g	3,40	3,88
aus Bsp. 4	6,0 (2,0)	60,0 20	267,54 g	31,22 g	3,87	4,17
aus Bsp. 5	6,0 (2,0)	60,0 20	267,54 g	31,22 g	3,14	3,66

1) nicht extrahiert

50 2) extrahiert

- [0045] Die gesamte Einwaage wird zur besseren makroskopischen Verteilung zunächst mit dem Ultra-Turrax-Rührer ca. 30 Minuten bei RT suspendiert. Die homogenisierte Suspension wird dann in eine zylindrisch-doppelwandige Glasapparatur mit beheiztem Ablass, einem Füllvolumen von ca. 1 Liter und Metall-Spiralrührer eingefüllt. Nach 3fachem N<sub>2</sub>-Ausgleich wird unter Röhren aufgeheizt. Beim Aufheizen auf 200°C destilliert das Wasser unter Normaldruck ab. Nach einer Stunde bei 200°C wird die Temperatur auf 270°C erhöht und 4 Stunden dabei gehalten. Anschließend wird die Schmelze abgesponnen und der erhaltene Strang granuliert. Nach 10-stündiger Extraktion mit Wasser in der Soxleth-Apparatur wird das Granulat 48 Stunden im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

60

65

# DE 100 36 336 A 1

Komposit mit Organoclays aus den folgenden Beispielen

	<b>abgesponnener, erstarrter Strang</b>	
Beispiel 1	trüber weißer Strang mit vielen Agglomeraten	5
Beispiel 2	leicht trüber Strang mit wenig Agglomeraten	
Beispiel 3	trüber, sehr rauher Strang mit vielen Agglomeraten	10
Beispiel 4	glatter trüber Strang	
Beispiel 5	glatter trüber Strang	15

## Beurteilung der Färbung des Polyamid/Organoclay Composites

Beispiele	Basismineral	organischer Kation-Modifikator	Yellowness-Index nach ASTM D-1925	
Beispiel 1	Hectorit <sup>1)</sup> (synthetisch)	DSDMA <sup>3)</sup>	11	20
Beispiel 2	Hectorit <sup>1)</sup> (synthetisch)	Tegopren 6920	17	25
Beispiel 3	Hectorit <sup>1)</sup> (synthetisch)	Tegopren 6922	14	30
Vergleichsbeispiel 4	Montmorillonit <sup>2)</sup> (natürlich)	MSTMA <sup>4)</sup>	35	
Vergleichsbeispiel 5	Montmorillonit <sup>2)</sup> (natürlich)	Tegopren 6920	31	35

1) Fa. Südchemie, Optigel SH

2) Käuflich/kommerzielles Produkt

3) Distearyltrimethylammonium

4) Monostearyltrimethylammonium

## Patentansprüche

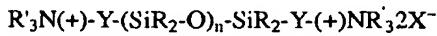
1. Polyamid-Schichtsilikat-Composite, enthaltend homogen verteiltes, delaminiertes organisch modifiziertes synthetisches Dreischichtsilikat mit einer Kationenaustauscherkapazität von kleiner 50 meq/100 g.

2. Polyamid-Schichtsilikat-Composite gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Hectorit als Dreischichtsilikat eingesetzt wird.

3. Polyamid-Schichtsilikat-Composite gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Schichtsilikate mit Kationenaustauschmodifikatoren (Oberflächenmodifikatoren) behandelt werden.

4. Polyamid-Schichtsilikat-Composite gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei als Kationenaustauschmodifikator organische kationische Oligomere oder kationische Polymere mit Molmassen zwischen 500 und 500 000 g/mol verwendet werden.

5. Polyamid-Schichtsilikat-Composite, wobei als Kationenaustauschmodifikator polyquaternäre Polysiloxane der Struktur



mit

R' Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Methylphenyl, Benzyl oder ein Gemisch dieser Gruppen, bevorzugt Methyl;

R' Methyl, Ethyl, Propyl, ein Alkylrest  $(CH_2)_x$  mit  $8 \leq x \leq 24$ , Benzyl oder ein Gemisch dieser Gruppen;

Y Alkylgruppe  $(CH_2)_x$  mit  $x \leq 24$ ,  $(CH_2CH_2O)_x$  mit  $x \leq 20$ ,  $(CH(CH_3)CH_2O)_x$  mit  $x \leq 20$ ;

n 5  $\leq n \leq 50$

X Cl, Br, I,  $NO_3$ ,  $CH_3COO$ .

# DE 100 36 336 A 1

6. Polyamid-Schichtsilikat-Composite, dadurch gekennzeichnet, dass das Dreischichtsilikat eine Kantenlänge kleiner als 1000 mm hat und die Schichtdicke zwischen 0,5 und 2 nm liegt.
- 5 7. Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Polyamidmonomere in Anwesenheit eines organisch modifizierten synthetischen Dreischichtsilikats mit einer Kationenaustauscherkapazität von kleiner 50 mg/10 g polymerisiert wird.
- 10 8. Verwendung der Polyamid-Schichtsilikat-Composite gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung von Folien, Verbundfolienschichten, Hohlkörpern, Profilen und Formkörpern.
9. Verwendung der Polyamid-Schichtsilikat-Composite in Extrusions- und Spritzgussverfahren.
- 10 10. Formkörper, Profile, Folien, Verbundfolienschichten, Hohlkörper und Profile, erhältlich gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65